

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092655

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
C08G 18/30

(21)Application number : 09-257232

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 22.09.1997

(72)Inventor : NAKADA TADAHIRO
OKA MASASHI

(54) AQUEOUS POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of forming a coating film high in strength, modulus and elongation, by controlling the content of a carboxyl group and a cross-linking density in an aqueous polyurethane resin in fixed ranges.

SOLUTION: This composition is obtained by dispersing a polyurethane resin prepared from a high-molecular weight polyol compound having ≥ 300 average molecular weight, dimethylolpropionic acid, an organic polyisocyanate and a chain extender (preferably a low-molecular weight polyol or a low-molecular weight polyamine) as essential components into water. It is essential to use dimethylolpropionic acid in a ratio of 0.50-1.00 carboxyl group based on 1,000 atomic weight of the polyurethane resin and a cross-linking density (branching degree) is 0.01-0.10. Consequently, the objective composition excellent in mechanical properties of dried coating film such as elongation, tensile strength, 100% modulus, etc., is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The drainage system polyurethane resin constituent characterized by for the polyurethane resin manufactured considering the with a mean molecular weights of 300 or more amount polyol compound of giant molecules, dimethylol propionic acid, the organic poly isocyanate compound, and the chain elongation agent as an indispensable constituent being the drainage system polyurethane resin constituent by which emulsification distribution is carried out at water, and for the number of the carboxyl groups per (1) above-mentioned polyurethane resin 1000 atomic weight being 0.50-1.00, and the crosslinking density per (2) above-mentioned polyurethane resin 1000 atomic weight being 0.01-0.10.

[Claim 2] The drainage system polyurethane resin constituent according to claim 1 whose above-mentioned chain elongation agent is low-molecular-weight polyol or low-molecular-weight polyamine.

[Claim 3] The drainage system polyurethane resin constituent according to claim 2 whose a part or all of the above-mentioned low-molecular-weight polyol or low-molecular-weight polyamine is the low-molecular-weight polyol of three or more organic functions, or low-molecular-weight polyamine of three or more organic functions.

[Claim 4] The drainage system polyurethane resin constituent according to claim 1 to 3 whose a part or all of the above-mentioned amount polyol of giant molecules are low-molecular-weight polyol and the polyester polyol which has a hydroxyl group at the end obtained from a multiple-valued carboxylic acid.

[Claim 5] The drainage system polyurethane resin constituent according to claim 4 whose some or all of the above-mentioned multiple-valued carboxylic acid is an aromatic series multiple-valued carboxylic acid.

[Claim 6] The drainage system polyurethane resin constituent according to claim 1 to 5 whose above-mentioned organic poly isocyanate compound is aliphatic series or an alicyclic poly isocyanate compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the drainage system polyurethane resin constituent with which mechanical properties, such as elongation of a desiccation coat, tensile strength, and 100% modulus, have been improved by having specific carboxyl group content and specific crosslinking density in detail about a drainage system polyurethane resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is used for a coating or adhesives, such as metal goods, a woodwork product, a plastic, and precast concrete, etc., and also polyurethane resin is widely used as processing agents, such as paper, fiber, textiles, and a nonwoven fabric, the sizing agent of a glass fiber, a mortar modifier, etc. Although conventionally used for these applications as a solvent system varnish which dissolved in the organic solvent, since there are faults, such as the toxicity of an organic solvent, the danger of a fire, and environmental pollution nature, in recent years, it replaces with an organic solvent and the drainage system resin using water comes to use for the varnish of this solvent system. Moreover, it came to be used by considering as drainage system resin also as surface coating material of information record forms, such as the application for which use of an organic solvent is evaded, for example, the ink jet recording paper, and thermal-transfer-recording paper.

[0003] As a property demanded when using for such an application The metal goods with which fabrication is performed after raising film formation nature, elongation, abrasion resistance, reinforcement, cold resistance, adhesion, chemical resistance, etc. and applying a coating beforehand especially, or when used as surface coating material of flexible materials, such as paper and plastic film Although it is required that it should have big hardness (modulus) in order to require the sufficient flexibility and the tensile strength which are equal to the deformation at the time of processing and use and to be equal to the use under a severe condition It was very difficult to satisfy these demands to the conventional drainage system polyurethane resin constituent.

[0004] If reinforcement and a modulus will reduce increase and a degree of cross linking if a degree of cross linking is raised or the amount of the low-molecular chain elongation agent used is made to increase using the compound of many organic functions as a raw material which constitutes drainage system polyurethane resin, or the amount of the chain elongation agent used is reduced, it is known that elongation will become large. For this reason, as mentioned above, although the attempt which adhesion with a coated material tends to be raised and is going to improve many physical properties by changing the presentation of drainage system polyurethane resin was also made, since these physical properties were properties which conflict mutually, it was very difficult [it] to find out the constituent with which are satisfied of these all.

[0005] for example, to JP,62-246972,A The drainage system polyurethane resin which raised whenever [branching] using the polyol and/or the multiple-valued amine compound of three or more organic functions is proposed. To JP,2-269723,A Although using together reactant small aliphatic series or alicycle group poly isocyanate with reactant large aromatic series poly

isocyanate and water with water as a poly isocyanate compound is proposed in order to improve the property of the drainage system polyurethane resin which raised whenever [above-mentioned branching] The drainage system polyurethane resin concretely indicated by these official reports had the large degree of cross linking, carboxyl group content was small, and although reinforcement and a modulus became to some extent large, they were not what can be satisfied since elongation falls remarkably.

[0006] Therefore, the purpose of this invention is to offer the drainage system polyurethane resin constituent which can form reinforcement, a modulus, and the large paint film of elongation, with the property maintained which was excellent in polyurethane resin, such as outstanding adhesion with a base material.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. reached [that the above-mentioned purpose can be attained and] a header and this invention by controlling the content and crosslinking density (whenever [branching]) of a carboxyl group in drainage system polyurethane resin in the fixed range, as a result of repeating various examination.

[0008] That is, this invention offers the drainage system polyurethane resin constituent characterized by for the polyurethane resin manufactured considering the with a mean molecular weights of 300 or more amount polyol compound of giant molecules, dimethylol propionic acid, the organic poly isocyanate compound, and the chain elongation agent as an indispensable constituent being the drainage system polyurethane resin constituent by which emulsification distribution is carried out at water, and for the number of the carboxyl groups per (1) above-mentioned polyurethane resin 1000 atomic weight being 0.50-1.00, and the crosslinking density per (2) above-mentioned polyurethane resin 1000 atomic weight being 0.01-0.10.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the drainage system polyurethane resin constituent of this invention is explained in full detail.

[0010] The drainage system polyurethane resin constituent of this invention is the approach and ***** which can manufacture by the well-known approach, for example, said amount polyol compound of giant molecules, dimethylol propionic acid, and the organic poly isocyanate compound are made to urethane-ization-react to a reaction in a solvent with large compatibility with water with inactive with a chain elongation agent, and make them a prepolymer if needed, and the water which contains a chain elongation agent after neutralizing this prepolymer is distributed, and carry out giant-molecule quantification.

[0011] Since the drainage system polyurethane resin which is excellent in paint film physical properties is obtained when the polyester polyol of common use, polyether polyol, polycarbonate polyol, the poly caprolactone polyol, etc. were raised, these are independent, or some kinds can be used together and used as an amount polyol compound of macromolecules used in order to manufacture drainage system polyurethane resin and polyester polyol is especially used as all or some of amount polyol compounds of macromolecules, it is desirable.

[0012] As the above-mentioned polyester polyol, for example Ethylene glycol, A diethylene glycol, triethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, neopentyl glycol, 1, 2-butylene glycol, Low-molecular-weight polyols, such as 1, 3-butylene glycol, 1, 4-butylene glycol, 3-methyl pentanediol, hexamethylene glycol, hydrogenation bisphenol A, and trimethylol propane, A succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, sebacic acid, dimer acid, a phthalic acid, Isophthalic acid, a terephthalic acid, trimellitic acid, a tetrahydrophthalic acid, And it is a condensate with polybasic acid, such as a methylene tetrahydrophthalic acid and hexahydrophthalic acid. Since the drainage system polyurethane resin which is excellent in paint film physical properties is obtained when aromatic series polybasic acid, such as a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, and trimellitic acid, is especially used as all or a part of polybasic acid, it is desirable.

[0013] Moreover, as the above-mentioned polyether polyol, the addition product of the alkylene oxide (ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide) of the carbon atomic numbers 2-4 is raised to bisphenols, such as water, the above-mentioned low-molecular-weight polyol, a methylenebis phenol, an ethylidene bisphenol, a butylidenebis phenol, and an isopropylidene

bisphenol.

[0014] The average molecular weight of such amount polyols of macromolecules is 500-5000, and if molecular weight uses less than 300 thing, since elongation becomes small, it is not [300 or more] preferably desirable.

[0015] Furthermore, in case drainage system polyurethane resin is manufactured, it is indispensable to use dimethylol propionic acid in the amount from which a carboxyl group serves as a ratio of 0.50-1.00 per 1000 atomic weight of the above-mentioned drainage system polyurethane resin, and it is desirable to use in the amount which serves as a ratio of 0.60-0.80 pieces especially. Since elongation becomes inadequate when reinforcement becomes inadequate when there are few carboxyl groups than the above-mentioned range, and crossing the above-mentioned range, it is not desirable.

[0016] In addition, although it is used in order that dimethylol propionic acid may do so the function as a chain elongation agent of polyurethane resin, and the function which gives self-emulsifiability In order to give self-emulsifiability, it is usually used in the range in which the carboxyl group per polyurethane resin 1000 atomic weight becomes 0.10-0.40 pieces. By using dimethylol propionic acid for the polyurethane resin which has the specific crosslinking density of this invention by the high concentration (0.50-1.00 range) specified to this invention, doing so the effectiveness of improving reinforcement, a modulus, and elongation was not known at all. Moreover, since dimethylol propionic acid and other chain elongation agents are used together, and reinforcement and a modulus sufficient as the same presentation as the drainage system polyurethane resin of this invention are not obtained except that there are few amounts of a carboxyl group, the effectiveness by using dimethylol propionic acid by high concentration is very specific.

[0017] Moreover, as mentioned above, although dimethylol propionic acid does so the function which gives self-emulsifiability to polyurethane resin, for that, to neutralize with a neutralizer is required after the time of manufacture of a prepolymer, or manufacture. As this neutralizer, inorganic bases, such as organic amines, such as a trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, tributylamine, N-methyldiethanolamine, and triethanolamine, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and ammonia, are raised, and sufficient amount for these to neutralize a carboxyl group is used, for example.

[0018] Moreover, it is desirable for with a molecular weight of less than 200 low-molecular-weight polyol and low-molecular-weight polyamine to be raised, and to use the low-molecular-weight polyol of three or more organic functions or the low-molecular-weight polyamine of three or more organic functions especially as all or a part of this low-molecular-weight polyol or low-molecular-weight polyamine as a chain elongation agent used in case drainage system polyurethane resin is manufactured.

[0019] As the above-mentioned low-molecular-weight polyol used as a chain elongation agent, the low-molecular-weight polyol used for manufacture of said polyester polyol is raised, and ethylenediamine, propylenediamine, a hexamethylenediamine, tolylenediamine, xylylene diamine, diamino diphenylmethane, diamino cyclohexyl methane, a piperazine, 2-methylpiperazine, isophorone diamine, a melamine, succinic-acid dihydrazide, adipic-acid dihydrazide, phthalic-acid dihydrazide, etc. are raised as the above-mentioned low-molecular-weight polyamine, for example. Although the amount of these chain elongation agents used is based also on the molecular weight of the polyurethane resin made into the purpose, 0.5 - 10 % of the weight is usually used to all the components that constitute polyurethane resin.

[0020] moreover, as an organic poly isocyanate compound used in order to manufacture drainage system polyurethane resin Aliphatic series, alicyclic, and aromatic series poly isocyanate are raised. Specifically Tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, Lysine diisocyanate ester, hydrogenation xylylene diisocyanate, 1,4-cyclohexylenediisocyanate, 4, and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, 2, 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate, 3, 3'-dimethoxy -4, 4'-biphenylene di-isocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 1, 5-tetrahydronaphthalene diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, -diphenylmethane diisocyanate, and 4 and 4 '2, 4'-diphenylmethane diisocyanate, Phenylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, etc. are raised. When

aliphatic series or the alicyclic poly isocyanate is used especially, since the drainage system polyurethane resin constituent which physical properties are not only excellent, but gives a paint film with little light-proof discoloration is obtained, it is desirable.

[0021] these organic poly isocyanate compounds -- the sum total of the active hydrogen of the above-mentioned amount polyol compound of giant molecules, dimethylol propionic acid, and a chain elongation agent -- receiving -- usually -- 0.5 - 2 double equivalent -- it is used so that it may become the equivalent 0.8 to 1.5 times preferably. When the amount of the organic poly isocyanate compound used was under the 0.5 time equivalent, the molecular weight of polyurethane resin becomes small too much, and 2 double equivalent was exceeded and water is distributed, there is a possibility of an urea bond generating superfluously by the reaction with water, and reducing the property.

[0022] Moreover, as for the drainage system urethane resin constituent of this invention, it is indispensable that the crosslinking density of polyurethane resin is in the range per [0.01-0.10] polyurethane resin 1000 atomic weight, and it is desirable that it is in the range of 0.02-0.09 especially. Here, crosslinking density is a value showing extent of branching of polyurethane resin computed by the following formula.

[0023]

[Equation 1]

$$\text{架橋密度} = \frac{\{ (\text{成分の価数} - 2) \times \text{配合量} / \text{分子量} \} \text{の総和} \times 1000}{\text{中和剤を除く配合成分の総配合量}}$$

[0024] As shown in the above-mentioned formula, the thing of the amount polyol compound of macromolecules, a chain elongation agent, and the organic poly isocyanate compound for which the compound more than trivalent is used as a kind at least so that crosslinking density may serve as the above-mentioned range is required, and when a chain elongation agent is especially used as all or some of a compound more than trivalent, since the drainage system polyurethane resin constituent which was excellent in paint film physical properties is obtained, it is desirable.

[0025] Moreover, as a solvent used in case a prepolymer is manufactured, an organic solvent with large compatibility with water is desirable for a reaction inactive, for example, an acetone, a methyl ethyl ketone, dioxane, a tetrahydrofuran, a N-methyl-2-pyrrolidone, dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, ethyl acetate, etc. are raised, and 10 - 100 % of the weight is used to the sum total weight of the above-mentioned raw material used in order that these solvents may usually manufacture a prepolymer.

[0026] Thus, the drainage system polyurethane resin constituent of this invention obtained is usually adjusted so that resin solid content may become 10 - 70 % of the weight preferably five to 80% of the weight. Since water is contained so much when resin solid content is less than 5 % of the weight, when desiccation will take a long time and it exceeds 80 % of the weight, there is an inclination to become hyperviscosity and for handling to become difficult.

[0027] Moreover, light stabilizer, such as organic phosphorus system anti-oxidants, such as a phenol system anti-oxidant, organic phosphite, or a phospho night, a thioether system anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, or a hindered amine compound, can be added to the drainage system polyurethane resin constituent of this invention if needed.

[0028] As the above-mentioned phenol system anti-oxidant which can be used by this invention For example, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, 2, a 6-diphenyl-4-OKUTADE siloxy phenol, Stearyl (3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, Distearyl (3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxybenzyl) phosphonate, A thio diethylene screw [(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A 4 and 4'-thio screw (6-tertiary butyl-m-cresol), 2-octylthio -4, 6-JI (3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxy phenoxy)-s-triazine, 2 and 2'-methylenebis (the 4-methyl-6-third butylphenol), Bis[3 and 3-bis(4-hydroxy-3-tertiary butylphenyl) butyric acid] glycol ester, A - butylidenebis (6-tertiary butyl-m-cresol), and 4 and 4 '2, 2'-ethylidene screw (4, the third butylphenol of 6-JI), 1, 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-tertiary butylphenyl) butane, Bis[2-tertiary butyl-4-methyl-6-(2-hydroxy-3-tertiary butyl-5-methylbenzyl) phenyl] terephthalate, 1, 3, 5-tris (2, 6-dimethyl-3-hydroxy-4-tertiary butyl benzyl) isocyanurate, 1, 3, 5-tris (3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, 1, 3, 5-tris (3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxybenzyl)

- 2, 4, 6-trimethyl benzene, 1, 3, 5-tris [(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) BUROPIO nil oxy-ethyl] isocyanurate, Tetrakis [methylene-3-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane, A 2-tertiary butyl-4-methyl-6-(2-acryloyloxy-3-tertiary butyl-5-methylbenzyl) phenol, 3, 9-screw [1, and 1-dimethyl-2-hydroxyethyl - 2, 4, 8, a 10-tetraoxaspiro [5, 5] undecane-screw [beta-(3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-buthylphenyl) propionate], A triethylene glycol screw [beta-(3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionate] etc. is raised.

[0029] As the above-mentioned organic phosphorus system anti-oxidant which can be used by this invention For example, tris nonylphenyl phosphite, tris (monochrome and dinonylphenyl) phosphite, Tris (2, 4-JI tertiary butylphenyl) phosphite, JI (tridecyl) pentaerythritoldiphosphite, Distearylpentaerythritoldiphosphite, bis(2, 4-JI tertiary butylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, Bis(2, 6-JI tertiary butyl-4-methylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, Bis(2, 4, 6-Tori tertiary butylphenyl) pentaerythritoldiphosphite, Tetrapod (tridecyl) isopropylidene diphenol diphosphite, A tetrapod (tridecyl) -4, 4'-n-butyldienebis (2-tertiary butyl-5-methyl phenol) diphosphite, Hexa (tridecyl) - 1, 1, 3-tris (3-tertiary butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) butane triphosphite, 2 and 2'-methylenebis (4, 6-JI tertiary butylphenyl) octylphosphite, 2 and 2'-methylenebis (4, 6-JI tertiary butylphenyl) octadecyl phosphite, 9 2 and 2'-methylenebis (4, 6-JI tertiary butylphenyl) fluoro phosphite, tetrakis (2, 4-JI tertiary butylphenyl) biphenylene diphosphonate, 10 - Dihydro-9-OKISA-10 phosphaphenanthrene-10-oxide etc. is raised.

[0030] As a thioether system anti-oxidant, beta-alkyl mercaptopropionic acid ester of polyols, such as dialkyl thiodipropionate, such as dilauryl of thiodipropionic acid, dimyristyl, milli still stearyl, and distearyl ester, and a pentaerythritol tetrapod (beta-dodecyl mercaptopropionate), is raised, for example.

[0031] As the above-mentioned ultraviolet ray absorbent which can be used by this invention For example, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy benzophenones;2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazols, such as 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, 5, and 5'-methylenebis (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone), 2-(2-hydroxy-5-third octyl phenyl) benzotriazol, 2-(2-hydroxy - 3, 5-JI tertiary butylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2-hydroxy-3-tertiary butyl-5-methylphenyl)-5-chlorobenzo triazole, 2-(2-hydroxy - 3, 5-JIKUMIRU phenyl) benzotriazol, A 2 and 2'-methylenebis (4-third octyl-6-benzothoria ZORIRU) phenol, 2-(2-hydroxyphenyl) benzotriazols, such as polyethylene glycol ester of 2-(2-hydroxy-3-tertiary butyl-5-carboxyphenyl) benzotriazol; A phenyl SARISHI rate, Resorcinol mono-benzoate, 2, 4-JI tertiary butylphenyl -3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxy benzoate, Benzoate;2-ethyl-2'-ethoxy oxanilide, such as hexadecyl -3 and 5-JI tertiary butyl-4-hydroxy benzoate, Permutation oxanilide, such as 2-ethoxy-4'-dodecyl oxanilide; ethyl-alpha-cyano - Cyanoacrylate, such as beta and beta-diphenyl acrylate and methyl-2-cyano-3-methyl-3-(p-methoxypheny) acrylate, is raised.

[0032] As light stabilizer, such as the above-mentioned hindered amine compound which can be used by this invention For example, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl stearate, 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl stearate, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl benzoate, bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, Tetrakis (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) butanetetracarboxylate, Tetrakis (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) butanetetracarboxylate, Bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) JI (tridecyl) - 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylate, Bis(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-butyl-2-(3, 5-JI tertiary butyl-4-hydroxybenzyl) malonate, 1-(2-hydroxyethyl)-2, 2 and 6, and 6-tetramethyl-4-PIPERIDI Norian / diethyl succinate polycondensation object, 1, a 6-bis(2, 2, 6, and 6-tetraethyl-4-piperidyl amino) hexane / dibromoethane polycondensation object, 1, a 6-bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl amino) hexane / 2, a 4-dichloro-6-morpholino-s-triazine polycondensation object, 2 1, a 6-bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl amino) hexane / 4 - Dichloro-6-third octyl amino-s-triazine polycondensation object, 1, 5, 8, 12-tetrakis [2 and 4-bis(N-butyl-N-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-IRU]-1, 5 and 8, a 12-tetraaza dodecane, 1, 5, 8, 12-tetrakis [2 and 4-bis(N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-IRU]-1, 5 and 8, a 12-tetraaza dodecane, 1, 6, 11-tris [2 and 4-bis(N-butyl-N-(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-

ylamino] undecane, Hindered amine compounds, such as 1, 6, and 11-tris [2 and 4-bis(N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) amino)-s-triazine-6-ylamino] undecane, are raised. [0033] According to the purpose, the additive of common use, such as a coloring agent, waxes, antiseptics, a defoaming agent, a plasticizer, a filler, a solvent, a film formation assistant, a dispersant, a thickener, and perfume, can also be added to the drainage system polyurethane resin constituent of this invention.

[0034] The drainage system polyurethane resin constituent of this invention can form the polyurethane coat excellent in various kinds of machine physical properties, such as adhesion, elongation, and reinforcement, only according to ordinary temperature desiccation.

[0035] Since it has the above-mentioned description, the drainage system polyurethane resin constituent of this invention can be used as sinking [of fiber, knitting, textiles, a nonwoven fabric, a tree, paper, leather, a metal, glass, plastics, etc.] in, coating, a coating, adhesives, a vehicle for ink, etc.

[0036] Furthermore, the drainage system polyurethane resin constituent of this invention has good compatibility with rubber latexes, such as synthetic-resin emulsions, such as other drainage system resin emulsions, for example, polyvinyl acetate, an ethylene-vinyl acetate copolymer, and acrylic resin, and natural rubber, and SBR, NBR, and it is useful also as these modifiers.

[0037]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention does not receive a limit according to the following example. In addition, especially, the section in the example of manufacture and an example expresses the weight section, as long as there is no notice.

[0038] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 39 section, and the trimethylol propane 3 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 1 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the dicyclohexylmethane diisocyanate 184 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 130 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.2% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 32 section was added here and it neutralized.

[0039] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 10 section and the adipic-acid dihydrazide 6 section in the deionized water 800 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.66 piece / 1000 atomic weight.

[0040] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 37 section, and the trimethylol propane 1.8 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 2 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the dicyclohexylmethane diisocyanate 167 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 150 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 3.7% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 30 section was added here and it neutralized.

[0041] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 9 section and the adipic-acid dihydrazide 5 section in the deionized water 750 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.03, and a carboxyl group content is 0.66 piece / 1000 atomic weight.

[0042] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-

hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 37 section, and the trimethylol propane 1.1 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 3 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the dicyclohexylmethane diisocyanate 162 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 150 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.7% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 30 section was added here and it neutralized.

[0043] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 9 section and the adipic-acid dihydrazide 5 section in the deionized water 750 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.02, and a carboxyl group content is 0.67 piece / 1000 atomic weight.

[0044] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 41 section, and the trimethylol propane 5 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 4 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the dicyclohexylmethane diisocyanate 200 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 150 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.2% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 35 section was added here and it neutralized.

[0045] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 11 section and the adipic-acid dihydrazide 6 section in the deionized water 850 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.08, and a carboxyl group content is 0.66 piece / 1000 atomic weight.

[0046] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 30 section, and the trimethylol propane 2.7 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 5 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the dicyclohexylmethane diisocyanate 155 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 120 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 3.9% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 30 section was added here and it neutralized.

[0047] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 9 section and the adipic-acid dihydrazide 4 section in the deionized water 750 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.56 piece / 1000 atomic weight.

[0048] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 49 section, and the trimethylol propane 3.3 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 6 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the dicyclohexylmethane diisocyanate 216 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 150 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 3.9% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 30 section was added here and it neutralized.

[0049] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content

concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 11 section and the adipic-acid dihydrazide 6 section in the deionized water 750 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.75 piece / 1000 atomic weight.

[0050] Replaced with example 7 trimethylol propane, and the melamine 2.8 section was used, and also drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by the same actuation as an example 1. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.66 piece / 1000 atomic weight.

[0051] Replaced with example 8 polyester polyol, and the polypropylene glycol of molecular weight 2000 was used, and also drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by the same actuation as an example 1. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.66 piece / 1000 atomic weight.

[0052] The polyester polyol 200 section [which has an average of 2.1 hydroxyl groups at the end using 1,6-hexanediol and trimethylol propane as a polyol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis(hydroxymethyl) propionic-acid 39 section, and the trimethylol propane 1.6 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 9 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the dicyclohexylmethane diisocyanate 184 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 130 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.2% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 32 section was added here and it neutralized.

[0053] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 10 section and the adipic-acid dihydrazide 6 section in the deionized water 800 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.66 piece / 1000 atomic weight.

[0054] Replaced with example 10 dicyclohexylmethane diisocyanate, and the amount of deionized water was made into the 760 sections, using the isophorone diisocyanate 156 section, and also drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained like the example 1. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.69 piece / 1000 atomic weight.

[0055] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis(hydroxymethyl) propionic-acid 33 section, and the trimethylol propane 2.4 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 11 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the hexamethylene di-isocyanate 105 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 104 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.7% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 27 section was added here and it neutralized.

[0056] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 8.5 section and the adipic-acid dihydrazide 5 section in the deionized water 660 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.72 piece / 1000 atomic weight.

[0057] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis(hydroxymethyl) propionic-acid 33 section, and the trimethylol propane 2.4 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 12 dibasic-acid component,

the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the hydrogenation xylylene diisocyanate 122 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 120 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.6% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 27 section was added here and it neutralized.

[0058] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 9 section and the adipic-acid dihydrazide 5 section in the deionized water 700 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.69 piece / 1000 atomic weight.

[0059] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 34 section, and the melamine 3 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 13 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the hexamethylene di-isocyanate 105 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 120 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.3% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 28 section was added here and it neutralized.

[0060] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 9 section and the adipic-acid dihydrazide 5 section in the deionized water 660 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.07, and a carboxyl group content is 0.69 piece / 1000 atomic weight.

[0061] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 35 section, and the melamine 3 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example 14 dibasic-acid component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the hydrogenation xylylene diisocyanate 122 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 120 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.1% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 29 section was added here and it neutralized.

[0062] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 10 section and the adipic-acid dihydrazide 6 section in the deionized water 700 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.07, and a carboxyl group content is 0.68 piece / 1000 atomic weight.

[0063] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 45 section, and the trimethylol propane 10 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example of comparison 1 2 base component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the dicyclohexylmethane diisocyanate 233 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 200 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.2% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 38 section was added here and it neutralized.

[0064] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 11 section and the adipic-acid dihydrazide 6 section in the deionized water 860 section. The crosslinking density

of this drainage system polyurethane resin is 0.15, and a carboxyl group content is 0.66 piece / 1000 atomic weight.

[0065] The polyester polyol 200 section [which has a hydroxyl group at the end using 1,6-hexanediol as a glycol component / of a mean molecular weight 2000], 2, and 2-bis (hydroxymethyl) propionic-acid 20 section, the neopentyl glycol 15 section, and the trimethylol propane 3 section were taken using isophthalic acid/adipic acid (mole ratios 1/1) as an example of comparison 2 2 base component, the temperature up was carried out to 90 degrees C, and contents were dissolved. Subsequently, the dicyclohexylmethane diisocyanate 184 section and the N-methyl-2-pyrrolidone 130 section were taken, a maximum of 120 degrees C was heated, it stirred for 5 hours, and the prepolymer of 4.2% of isocyanate content was manufactured, and the triethylamine 32 section was added here and it neutralized.

[0066] Drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained by dropping the above-mentioned prepolymer, having heated at 40 degrees C and maintaining this temperature, after dissolving the ethylenediamine 10 section and the adipic-acid dihydrazide 6 section in the deionized water 800 section. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0.05, and a carboxyl group content is 0.34 piece / 1000 atomic weight.

[0067] Replaced with example of comparison 3 trimethylol propane, and the neopentyl glycol 4.5 section was used, and also drainage system polyurethane resin (constituent) of 31 % of the weight of solid content concentration was obtained like the example 1. The crosslinking density of this drainage system polyurethane resin is 0, and a carboxyl group content is 0.66 piece / 1000 atomic weight.

[0068] After having applied the drainage system polyurethane resin (constituent) obtained by the steel plate which performed example phosphoric-acid zinc processing of use in examples 1-14 and the examples 1-3 of a comparison so that desiccation thickness might be set to 25 micrometers, and making a paint film form, as follows, the corrosion resistance trial was performed and the elongation, 100% modulus, and tensile strength of a paint film were measured. The result is shown in following [table 1].

[0069] Corrosion resistance: The salt spray test by JIS-Z -2731 was performed for 200 hours, and the generating situation of rust was observed.

評価基準 ◎ : 錆発生が全面積の 3 %未満

○ : " 3 % ~ 1 0 %未満

△ : " 1 0 % ~ 3 0 %未満

× : " 3 0 %以上

[0070]

[Table 1]

水系ポリウレタン 樹脂組成物	耐食性	伸 び (%)	引っ張り強度 (kg f /cm ²)	モジュラス (kg f /cm ²)
実施例 1	◎	280	640	420
実施例 2	◎	300	550	340
実施例 3	◎	320	520	330
実施例 4	◎	250	710	480
実施例 5	◎	290	620	380
実施例 6	◎	270	640	450
実施例 7	◎	280	650	410
実施例 8	○	310	530	320
実施例 9	◎	280	630	410
実施例 10	◎	270	660	420
実施例 11	◎	270	650	400
実施例 12	◎	280	640	410
実施例 13	◎	270	630	420
実施例 14	◎	270	650	410
比較例 1	○	130	650	520
比較例 2	○	320	440	210
比較例 3	△	420	380	140

[0071] The paint film formed from the drainage system polyurethane resin constituent of this invention which has specific crosslinking density and specific carboxyl group content has not only excelling in the corrosion resistance originating in adhesion but elongation, and large tensile strength so that clearly from the result shown in [Table 1]. On the other hand, some dimethyl roll propionic acids are replaced with the chain elongation agent of similar structure, and when there are few carboxyl group contents (example 2 of a comparison), reinforcement and a modulus are inadequate [when crosslinking density is too large (example 1 of a comparison), elongation is completely inadequate, and]. Moreover, without using the chain elongation agent of many organic functions, when crosslinking density is 0 (example 3 of a comparison), corrosion resistance is also inferior the top where reinforcement and a modulus are inadequate.

[0072]

[Effect of the Invention] The drainage system polyurethane resin constituent of this invention can form reinforcement, a modulus, and the large paint film of elongation, with the property maintained which was excellent in polyurethane resin, such as outstanding adhesion with a base material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92655

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

C 0 8 G 18/30

C 0 8 G 18/30

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-257232

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月22日

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 仲田 忠洋

埼玉県南埼玉郡菫蒲町昭和20番地 旭電
化工業株式会社内

(72) 発明者 岡 正史

埼玉県南埼玉郡菫蒲町昭和20番地 旭電
化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修

(54) 【発明の名称】 水系ポリウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 基材との優れた密着性等のポリウレタン樹脂の優れた特性を維持したまま、強度、モジュラスおよび伸びの大きい塗膜を形成することができる水系ポリウレタン樹脂組成物の提供。

【解決手段】 平均分子量300以上の高分子量ポリオール化合物、ジメチロールプロピオン酸、有機ポリイソシアネート化合物および鎖延長剤を必須構成成分として製造されたポリウレタン樹脂が水に乳化分散されている水系ポリウレタン樹脂組成物であって、(1)上記ポリウレタン樹脂1000原子量当たりのカルボキシル基が0.50~1.00個であり、また、(2)上記ポリウレタン樹脂1000原子量当たりの架橋密度が0.01~0.10である水系ポリウレタン樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均分子量300以上の高分子量ポリオール化合物、ジメチロールプロピオン酸、有機ポリイソシアネート化合物および鎖延長剤を必須構成成分として製造されたポリウレタン樹脂が水に乳化分散されている水系ポリウレタン樹脂組成物であって、(1)上記ポリウレタン樹脂1000原子量当たりのカルボキシル基が0.50～1.00個であり、また、(2)上記ポリウレタン樹脂1000原子量当たりの架橋密度が0.01～0.10であることを特徴とする水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項2】 上記鎖延長剤が、低分子量ポリオールまたは低分子量ポリアミンである請求項1記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項3】 上記低分子量ポリオールまたは低分子量ポリアミンの一部または全部が、3官能以上の低分子量ポリオールまたは3官能以上の低分子量ポリアミンである請求項2記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項4】 上記高分子量ポリオールの一部または全部が、低分子量ポリオールと多価カルボン酸から得られる末端に水酸基を有するポリエステルポリオールである請求項1～3のいずれかに記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項5】 上記多価カルボン酸の一部または全部が、芳香族多価カルボン酸である請求項4記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項6】 上記有機ポリイソシアネート化合物が、脂肪族または脂環式ポリイソシアネート化合物である請求項1～5のいずれかに記載の水系ポリウレタン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水系ポリウレタン樹脂組成物に関し、詳しくは、特定のカルボキシル基含有率および特定の架橋密度を有することによって、乾燥被膜の伸び、引っ張り強度、100%モジュラス等の機械的特性が改善された水系ポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリウレタン樹脂は、金属製品、木工製品、プラスチック製品、コンクリート製品等の塗料または接着剤等に用いられる他、紙、繊維、織物、不織布等の加工剤、ガラス繊維の集束剤、モルタル改質剤等として広く用いられている。従来、これらの用途では、有機溶剤に溶解した溶剤系ワニスとして使用されていたが、この溶剤系のワニスには、有機溶剤の毒性、火災の危険性、環境汚染性等の欠点があるため、近年では有機溶剤に代えて水を用いた水系樹脂が用いられるようになりつつある。また、水系樹脂とすることによって、有機溶剤の使用が忌避される

用途、例えば、インクジェット記録紙、熱転写記録紙等の情報記録用紙の表面塗工材としても使用されるようになった。

【0003】このような用途に用いる場合に要求される特性としては、造膜性、伸び、耐摩耗性、強度、耐寒性、密着性、耐薬品性等があげられ、特に、予め塗料を塗布した後に成形加工が行われる金属製品、あるいは、紙、プラスチックフィルム等の柔軟な素材の表面塗工材として用いられる場合には、加工時および使用時の変形に耐える十分な可撓性と引っ張り強度が要求され、また、過酷な条件下での使用に耐えるために大きな硬さ（モジュラス）を有することが要求されるが、従来の水系ポリウレタン樹脂組成物ではこれらの要求を満足させることは極めて困難であった。

【0004】水系ポリウレタン樹脂を構成する原料として多官能の化合物を用いて架橋度を高めたり低分子の鎖延長剤の使用量を増加させれば強度およびモジュラスが増し、また、架橋度を低下させたり鎖延長剤の使用量を減らせば伸びが大きくなることは知られている。このため、水系ポリウレタン樹脂の組成を変化させることによって被塗布物との密着性を向上させ、また、諸物性を改善しようとする試みもなされているが、上記のようにこれらの物性は互いに相反する性質であるため、これらを全て満足する組成物を見いだすことは極めて困難であった。

【0005】例えば、特開昭62-246972号公報には、3官能以上のポリオールおよび／または多価アミン化合物を用いて分岐度を高めた水系ポリウレタン樹脂が提案され、また、特開平2-269723号公報には、上記分岐度を高めた水系ポリウレタン樹脂の特性を改善するために、ポリイソシアネート化合物として水との反応性の大きい芳香族ポリイソシアネートおよび水との反応性の小さい脂肪族または脂環族ポリイソシアネートを併用することが提案されているが、これらの公報に具体的に記載された水系ポリウレタン樹脂は、架橋度が大きく、カルボキシル基含有率の小さなものであり、強度およびモジュラスはある程度大きくなるものの、伸びが著しく低下するため満足できるものではなかった。

【0006】従って、本発明の目的は、基材との優れた密着性等のポリウレタン樹脂の優れた特性を維持したまま、強度、モジュラスおよび伸びの大きい塗膜を形成することができる水系ポリウレタン樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討を重ねた結果、水系ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基の含有率および架橋密度（分岐度）を一定の範囲にコントロールすることによって上記の目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明は、平均分子量300以上の

高分子量ポリオール化合物、ジメチロールプロピオン酸、有機ポリイソシアネート化合物および鎖延長剤を必須構成成分として製造されたポリウレタン樹脂が水に乳化分散されている水系ポリウレタン樹脂組成物であって、(1)上記ポリウレタン樹脂 1000 原子量当たりのカルボキシル基が 0.50~1.00 個であり、また、(2)上記ポリウレタン樹脂 1000 原子量当たりの架橋密度が 0.01~0.10 であることを特徴とする水系ポリウレタン樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物について詳述する。

【0010】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、周知の方法で製造でき、例えば、前記高分子量ポリオール化合物、ジメチロールプロピオン酸および有機ポリイソシアネート化合物を、必要に応じて鎖延長剤とともに、反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒中でウレタン化反応させてプレポリマーとし、このプレポリマーを中和後、鎖延長剤を含有する水に分散させて高分子量化する方法、があげられる。

【0011】水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される高分子量ポリオール化合物としては、慣用のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等があげられ、これらは単独でまたは数種類を併用して用いることができ、特に高分子量ポリオール化合物の全部または一部としてポリエステルポリオールを用いた場合に塗膜物性に優れる水系ポリウレタン樹脂が得られるので好ましい。

【0012】上記ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブプロビレングリコール、1,3-ブプロビレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、3-メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、水添ビスフェノール A、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールと、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸との縮合物であり、特に、多塩基酸の全部または一部としてフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の芳香族多塩基酸を用いた場合に塗膜物性に優れる水系ポリウレタン樹脂が得られるので好ましい。

【0013】また、上記ポリエーテルポリオールとしては、水、上記低分子量ポリオール、メチレンビスフェノール、エチリデンビスフェノール、ブチリデンビスフェノール、イソブチリデンビスフェノール等のビスフェ

ノールに炭素原子数 2~4 のアルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド）の付加物があげられる。

【0014】これらの高分子量ポリオールの平均分子量は、300 以上、好ましくは 500~5000 であり、分子量が 300 未満のものをを用いると、伸びが小さくなるため好ましくない。

【0015】さらに、水系ポリウレタン樹脂を製造する際には、ジメチロールプロピオン酸を、カルボキシル基が上記水系ポリウレタン樹脂の 1000 原子量当たり 0.50~1.00 個の比率となる量で用いることが必須であり、特に、0.60~0.80 個の比率となる量で用いることが好ましい。カルボキシル基が上記の範囲より少ない場合には強度が不十分となり、また、上記の範囲を越える場合は伸びが不十分となるため好ましくない。

【0016】尚、ジメチロールプロピオン酸は、ポリウレタン樹脂の鎖延長剤としての機能と自己乳化性を付与する機能を奏するために用いられているが、自己乳化性を付与するためには、通常、ポリウレタン樹脂 1000 原子量当たりのカルボキシル基が 0.10~0.40 個となる範囲で使用されており、本発明の特定の架橋密度を有するポリウレタン樹脂に本発明に規定する高濃度（0.50~1.00 個の範囲）でジメチロールプロピオン酸を用いることによって、強度、モジュラスおよび伸びを改善する効果を奏することは全く知られていなかった。また、ジメチロールプロピオン酸と他の鎖延長剤を併用してカルボキシル基の量が少ない他は本発明の水系ポリウレタン樹脂と同様な組成としても十分な強度およびモジュラスが得られないことから、ジメチロールプロピオン酸を高濃度で用いることによる効果は極めて特異的なものである。

【0017】また、上記のように、ジメチロールプロピオン酸はポリウレタン樹脂に自己乳化性を付与する機能を奏するものであるが、このためには、プレポリマーの製造時または製造後に中和剤によって中和することが必要である。この中和剤としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基があげられ、これらはカルボキシル基を中和するに十分な量が用いられる。

【0018】また、水系ポリウレタン樹脂を製造する際に用いられる鎖延長剤としては、分子量 200 未満の低分子量ポリオールおよび低分子量ポリアミンがあげられ、特に該低分子量ポリオールまたは低分子量ポリアミンの全部または一部として 3 官能以上の低分子量ポリオールまたは 3 官能以上の低分子量ポリアミンを用いるのが好ましい。

【0019】鎖延長剤として用いられる上記低分子量ポリオールとしては、前記ポリエステルポリオールの製造に用いられる低分子量ポリオールがあげられ、上記低分子量ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、イソホロンジアミン、メラミン、コハク酸ジヒドロリジド、アジピン酸ジヒドロリジド、フタル酸ジヒドロリジドなどがあげられる。これらの鎖延長剤の使用量は、目的とするポリウレタン樹脂の分子量にもよるが、通常は、ポリウレタン樹脂を構成する全成分に対して0.5~10重量%が用いられる。

【0020】また、水系ポリウレタン樹脂を製造するために使用される有機ポリイソシアネート化合物としては、脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネートがあげられ、具体的には、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートエステル、水添キシリレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシルレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビスフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、*

* 2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等があげられ、特に、脂肪族または脂環式のポリイソシアネートを用いた場合に、物性が優れるばかりでなく耐光変色の少ない塗膜を与える水系ポリウレタン樹脂組成物が得られるので好ましい。

【0021】これらの有機ポリイソシアネート化合物は、前述の高分子量ポリオール化合物、ジメチロールプロピオン酸および鎖延長剤の活性水素の合計に対し、通常0.5~2倍当量、好ましくは0.8~1.5倍当量となるように使用される。有機ポリイソシアネート化合物の使用量が0.5倍当量未満の場合にはポリウレタン樹脂の分子量が小さくなりすぎ、また、2倍当量を超えると水に分散させたときに水との反応により尿素結合が過剰に生成してその特性を低下させるおそれがある。

【0022】また、本発明の水系ウレタン樹脂組成物は、ポリウレタン樹脂の架橋密度がポリウレタン樹脂1000原子量当たり0.01~0.10の範囲にあることが必須であり、特に、0.02~0.09の範囲にあることが好ましい。ここで、架橋密度とは次の計算式によって算出される、ポリウレタン樹脂の分岐の程度を表す値である。

【0023】

【数1】

$$\text{架橋密度} = \frac{[(\text{成分の価数} - 2) \times \text{配合量} / \text{分子量}] \text{の総和} \times 1000}{\text{中和剤を除く配合成分の総配合量}}$$

【0024】上記計算式から分かるように、高分子量ポリオール化合物、鎖延長剤および有機ポリイソシアネート化合物の少なくとも一種として3価以上の化合物を、架橋密度が上記の範囲となるように用いることが必要であり、特に、3価以上の化合物の全部または一部として鎖延長剤を用いた場合に、塗膜物性の優れた水系ポリウレタン樹脂組成物が得られるので好ましい。

【0025】また、プレポリマーを製造する際に用いられる溶媒としては、反応に不活性で水との親和性の大きい有機溶媒が好ましく、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル等があげられ、これらの溶媒は、通常、プレポリマーを製造するために用いられる上記原料の合計重量に対して、10~100重量%が用いられる。

【0026】このようにして得られる本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、通常、樹脂固形分が5~80重量%、好ましくは10~70重量%となるように調整される。樹脂固形分が5重量%未満の場合には水を多量に含有するため乾燥に長時間を要することとなり、また、

80重量%を超えると高粘度となり取扱いが困難となる傾向がある。

【0027】また、本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物には、必要に応じて、フェノール系抗酸化剤、有機ホスファイトまたはホスホナイトなどの有機リン系抗酸化剤、チオエーテル系抗酸化剤、紫外線吸収剤あるいはヒンダードアミン化合物などの光安定剤を加えることができる。

【0028】本発明で使用できる上記フェノール系抗酸化剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、チオジエチレンビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4, 6-ジ(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-s-トリアジン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキ

シ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン-ビス[β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-ブチルフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]などがあげられる。

【0029】本発明で使用する上記有機リン系抗酸化剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(モノおよびジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-n-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタントリホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)オクタデシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ピフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジヒドロ

-9-オキサ-10ホスファフェナンスレン-10-オキシドなどがあげられる。

【0030】チオエーテル系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルスチアリル、ジステアリルエステルなどのジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート)などのポリオール類のβ-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類などがあげられる。

【0031】本発明で使用する上記紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)などの2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクタチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジキミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクタチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステルなどの2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類；2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリドなどの置換オキサニリド類；エチル-α-シアノ-β, β-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレートなどのシアノアクリレート類などがあげられる。

【0032】本発明で使用する上記ヒンダードアミン化合物などの光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビベリル)ブタントラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリル)ブタントラカルボキシレート、ビス(1, 2,

2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラエチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサノジプロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサノジ2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサノジ2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル〕-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ〕ウンデカン、1, 6, 11-トリス〔2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ〕ウンデカンなどのヒンダードアミン化合物があげられる。

【0033】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物には、目的に応じて、着色剤、ワックス類、防腐剤、消泡剤、可塑剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、増粘剤、香料等の慣用の添加物を加えることもできる。

【0034】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、常温乾燥によるだけで、密着性、伸び、強度等の各種の機械物性に優れたポリウレタン皮膜を形成することができる。

【0035】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、上記の特徴を有するため、繊維、絹物、織物、不織布、木、紙、皮革、金属、ガラス、プラスチック等の含浸、コーティング、塗料、接着剤、インキ用ビヒクル等として利用することができる。

【0036】さらに、本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、他の水系樹脂エマルジョン、例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂等の合成樹脂エマルジョンおよび天然ゴム、SBR、NBR等のゴムラテックスとの相溶性が良好であり、これらの改質剤としても有用である。

【0037】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって制限を受けるものではない。尚、製造例および実施例における部は特にことわりのないかぎり重量部を表す。

【0038】実施例1

二塩基酸成分としてイソフタル酸/アジピン酸(モル比1/1)を用い、グリコール成分として1, 6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量2000のポリエステルポリオール200部、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸39部およびトリメチロールプロパン3部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート184部およびN-メチル-2-ピロリドン130部をとり、最高120℃まで加熱して5時間攪拌してイソシアネート含有率4.2%のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン32部を加えて中和した。

【0039】エチレンジアミン10部、アジピン酸ジヒドライド6部を脱イオン水800部に溶解した後40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂(組成物)を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.05、カルボキシル基含有量は0.66個/1000原子量である。

【0040】実施例2

二塩基酸成分としてイソフタル酸/アジピン酸(モル比1/1)を用い、グリコール成分として1, 6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量2000のポリエステルポリオール200部、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸37部およびトリメチロールプロパン1.8部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート167部およびN-メチル-2-ピロリドン150部をとり、最高120℃まで加熱して5時間攪拌してイソシアネート含有率3.7%のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン30部を加えて中和した。

【0041】エチレンジアミン9部、アジピン酸ジヒドライド5部を脱イオン水750部に溶解した後40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂(組成物)を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.03、カルボキシル基含有量は0.66個/1000原子量である。

【0042】実施例3

二塩基酸成分としてイソフタル酸/アジピン酸(モル比1/1)を用い、グリコール成分として1, 6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量2000のポリエステルポリオール200部、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸37部およびトリ

メチロールプロパン 1.1 部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 162 部および N-メチル-2-ピロリドン 150 部をとり、最高 120℃まで加熱して 5 時間攪拌してイソシアネート含有率 4.7% のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン 30 部を加えて中和した。

【0043】エチレンジアミン 9 部、アジピン酸ジヒドドラジド 5 部を脱イオン水 750 部に溶解した後 40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度 31 重量% の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は 0.02、カルボキシル基含有量は 0.67 個/1000 原子量である。

【0044】実施例 4

二塩基酸成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比 1/1）を用い、グリコール成分として 1,6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量 2000 のポリエステルポリオール 200 部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸 41 部およびトリメチロールプロパン 5 部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 200 部および N-メチル-2-ピロリドン 150 部をとり、最高 120℃まで加熱して 5 時間攪拌してイソシアネート含有率 4.2% のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン 35 部を加えて中和した。

【0045】エチレンジアミン 11 部、アジピン酸ジヒドドラジド 6 部を脱イオン水 850 部に溶解した後 40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度 31 重量% の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は 0.08、カルボキシル基含有量は 0.66 個/1000 原子量である。

【0046】実施例 5

二塩基酸成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比 1/1）を用い、グリコール成分として 1,6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量 2000 のポリエステルポリオール 200 部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸 30 部およびトリメチロールプロパン 2.7 部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 155 部および N-メチル-2-ピロリドン 120 部をとり、最高 120℃まで加熱して 5 時間攪拌してイソシアネート含有率 3.9% のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン 30 部を加えて中和した。

【0047】エチレンジアミン 9 部、アジピン酸ジヒドドラジド 4 部を脱イオン水 750 部に溶解した後 40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下

することによって固形分濃度 31 重量% の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は 0.05、カルボキシル基含有量は 0.56 個/1000 原子量である。

【0048】実施例 6

二塩基酸成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比 1/1）を用い、グリコール成分として 1,6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量 2000 のポリエステルポリオール 200 部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸 49 部およびトリメチロールプロパン 3.3 部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 216 部および N-メチル-2-ピロリドン 150 部をとり、最高 120℃まで加熱して 5 時間攪拌してイソシアネート含有率 3.9% のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン 30 部を加えて中和した。

【0049】エチレンジアミン 11 部、アジピン酸ジヒドドラジド 6 部を脱イオン水 750 部に溶解した後 40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度 31 重量% の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は 0.05、カルボキシル基含有量は 0.75 個/1000 原子量である。

【0050】実施例 7

トリメチロールプロパンに代えてメラミン 2.8 部を用いるほかは実施例 1 と同様の操作により、固形分濃度 31 重量% の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は 0.05、カルボキシル基含有量は 0.66 個/1000 原子量である。

【0051】実施例 8

ポリエステルポリオールに代えて分子量 2000 のポリプロピレングリコールを用いるほかは実施例 1 と同様の操作により、固形分濃度 31 重量% の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は 0.05、カルボキシル基含有量は 0.66 個/1000 原子量である。

【0052】実施例 9

二塩基酸成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比 1/1）を用い、ポリオール成分として 1,6-ヘキサジオールおよびトリメチロールプロパンを用いた末端に平均 2.1 個の水酸基を有する平均分子量 2000 のポリエステルポリオール 200 部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸 39 部およびトリメチロールプロパン 1.6 部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 184 部および N-メチル-2-ピロリドン 130 部をとり、最高 120℃まで加熱して 5 時間攪拌してイソシアネート含有率 4.2% のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン 32 部を加えて中和した。

【0053】エチレンジアミン10部、アジピン酸ジヒドラジド6部を脱イオン水800部に溶解した後40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.05、カルボキシル基含有量は0.66個/1000原子量である。

【0054】実施例10

ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートに代えてイソフォレンジイソシアネート156部を用い、また、脱イオン水の量を760部とする他は実施例1と同様にして固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.05、カルボキシル基含有量は0.69個/1000原子量である。

【0055】実施例11

二塩基成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比1/1）を用い、グリコール成分として1,6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量2000のポリエステルポリオール200部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸33部およびトリメチロールプロパン2.4部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート105部およびN-メチル-2-ピロリドン104部をとり、最高120℃まで加熱して5時間攪拌してイソシアネート含有率4.7%のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン27部を加えて中和した。

【0056】エチレンジアミン8.5部、アジピン酸ジヒドラジド5部を脱イオン水660部に溶解した後40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.05、カルボキシル基含有量は0.72個/1000原子量である。

【0057】実施例12

二塩基成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比1/1）を用い、グリコール成分として1,6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量2000のポリエステルポリオール200部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸33部およびトリメチロールプロパン2.4部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、水添キシリレンジイソシアネート122部およびN-メチル-2-ピロリドン120部をとり、最高120℃まで加熱して5時間攪拌してイソシアネート含有率4.6%のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン27部を加えて中和した。

【0058】エチレンジアミン9部、アジピン酸ジヒドラジド5部を脱イオン水700部に溶解した後40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度31重量%の水系ポリウレ

タン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.05、カルボキシル基含有量は0.69個/1000原子量である。

【0059】実施例13

二塩基成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比1/1）を用い、グリコール成分として1,6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量2000のポリエステルポリオール200部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸34部およびメラミン3部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート105部およびN-メチル-2-ピロリドン120部をとり、最高120℃まで加熱して5時間攪拌してイソシアネート含有率4.3%のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン28部を加えて中和した。

【0060】エチレンジアミン9部、アジピン酸ジヒドラジド5部を脱イオン水660部に溶解した後40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.07、カルボキシル基含有量は0.69個/1000原子量である。

【0061】実施例14

二塩基成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比1/1）を用い、グリコール成分として1,6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量2000のポリエステルポリオール200部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸35部およびメラミン3部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、水添キシリレンジイソシアネート122部およびN-メチル-2-ピロリドン120部をとり、最高120℃まで加熱して5時間攪拌してイソシアネート含有率4.1%のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン29部を加えて中和した。

【0062】エチレンジアミン10部、アジピン酸ジヒドラジド6部を脱イオン水700部に溶解した後40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.07、カルボキシル基含有量は0.68個/1000原子量である。

【0063】比較例1

二塩基成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比1/1）を用い、グリコール成分として1,6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量2000のポリエステルポリオール200部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸45部およびトリメチロールプロパン10部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート233部およびN-メチル-2-ピロリド

ン200部をとり、最高120℃まで加熱して5時間攪拌してイソシアネート含有率4.2%のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン38部を加えて中和した。

【0064】エチレンジアミン11部、アジピン酸ジヒドラジド6部を脱イオン水860部に溶解した後40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴下することによって固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.15、カルボキシル基含有量は0.66個/1000原子量である。

【0065】比較例2

二塩基成分としてイソフタル酸/アジピン酸（モル比1/1）を用い、グリコール成分として1,6-ヘキサジオールを用いた末端に水酸基を有する平均分子量2000のポリエステルポリオール200部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸20部、ネオペンチルグリコール15部およびトリメチロールプロパン3部をとり、90℃に昇温して内容物を溶解させた。次いで、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート184部およびN-メチル-2-ピロリドン130部をとり、最高120℃まで加熱して5時間攪拌してイソシアネート含有率4.2%のプレポリマーを製造し、ここにトリエチルアミン32部を加えて中和した。

【0066】エチレンジアミン10部、アジピン酸ジヒドラジド6部を脱イオン水800部に溶解した後40℃に加熱し、この温度を保ちながら上記プレポリマーを滴

下することによって固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.05、カルボキシル基含有量は0.34個/1000原子量である。

【0067】比較例3

トリメチロールプロパンに代えてネオペンチルグリコール4.5部を用いる他は実施例1と同様にして固形分濃度31重量%の水系ポリウレタン樹脂（組成物）を得た。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0、カルボキシル基含有量は0.66個/1000原子量である。

【0068】使用例

リン酸亜鉛処理を施した鋼板に実施例1～14および比較例1～3で得られた水系ポリウレタン樹脂（組成物）を、乾燥膜厚が25μmとなるように塗布して塗膜を形成させた後、下記の通り、耐食性の試験を行い、また、塗膜の伸び、100%モジュラスおよび引っ張り強度を測定した。その結果を下記〔表1〕に示す。

【0069】耐食性：JIS-Z-2731による塩水噴霧試験を200時間行い、錆の発生状況を観察した。

評価基準 ◎：錆発生が全面積の3%未満

○： " 3%～10%未満

△： " 10%～30%未満

×： " 30%以上

【0070】

〔表1〕

水系ポリウレタン 樹脂組成物	耐食性	伸 び (%)	引っ張り強度 (kg f/cm ²)	モジュラス (kg f/cm ²)
実施例 1	◎	280	640	420
実施例 2	◎	300	550	340
実施例 3	◎	320	520	330
実施例 4	◎	250	710	480
実施例 5	◎	290	620	380
実施例 6	◎	270	640	450
実施例 7	◎	280	650	410
実施例 8	○	310	530	320
実施例 9	◎	280	630	410
実施例 10	◎	270	660	420
実施例 11	◎	270	650	400
実施例 12	◎	280	640	410
実施例 13	◎	270	630	420
実施例 14	◎	270	650	410
比較例 1	○	130	650	520
比較例 2	○	320	440	210
比較例 3	△	420	380	140

【0071】〔表1〕に示す結果から明らかなように、特定の架橋密度および特定のカルボキシル基含有率を有する本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物から形成された塗膜は、密着性に由来する耐食性に優れるばかりでなく、伸びおよび引っ張り強度が大きい。これに対し、架橋密度が大きすぎる場合（比較例1）は伸びが全く不十分であり、また、ジメチルロールプロピオン酸の一部を類似構造の鎖延長剤に代えてカルボキシル基含有量の少ない場合（比較例2）は強度およびモジュラスが不十分

である。また、多官能の鎖延長剤を用いずに架橋密度が0の場合（比較例3）は強度およびモジュラスが不十分である上、耐食性も劣る。

【0072】

【発明の効果】本発明の水系ポリウレタン樹脂組成物は、基材との優れた密着性等のポリウレタン樹脂の優れた特性を維持したまま、強度、モジュラスおよび伸びの大きい塗膜を形成することができる。